



TITLE:

接觸々媒作用の機構 (I)

AUTHOR(S):

李, 泰圭

CITATION:

李, 泰圭. 接觸々媒作用の機構 (I). 物理化學の進歩 1936, 10(5): 271-286

ISSUE DATE:

1936-10-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46059>

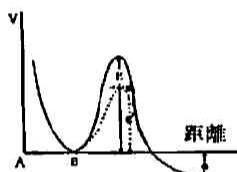
RIGHT:

接觸々媒作用の機構 (I)

李 泰 圭

觸媒が如何にして反應を促進させることが出来るか？之については今まで本誌上に筆者及其他數氏により断片的に紹介された事もあるが、¹⁾ 此度は総合的な立場より其後の理論の展開を述べようと思ふ。²⁾

一般に反應が進行するには活性化エネルギーを必要とする。然らば活性化エネルギーとは何か。量子力学によれば飽和せる分子の周囲にはポテンシャル障壁が存在すると云ふ。之がために之に衝突する相手の分子(或は原子)には斥力を及ぼし(従つて自身は不活性)、又發熱を作ふ自己分解をも不可能ならしめると云ふのである。故に斯る飽和分子が反應性を帯びる爲には其のポテンシャル障壁を乗り越える丈のエネルギーを必要とする。之が即ち活性化エネルギーである。



第一圖

第一圖は或る AB なる分子 (A 及 B は原子又は原子團を示す) のポテンシャルエネルギー V と A (原點に固定して居るとする) に對する B の距離との關係を示せるエネルギー曲線である。³⁾ 此の圖に於て E なる高さが AB なる分子のポテンシャル障壁であり、従つて活性化エネルギーに相當するものである。故に E が高ければ高いほど AB なる分子は不活性となるのである。

然らば觸媒は此のポテンシャル障壁の高さを點線にて示せる如く低下させるものであらうことは容易に想像し得ることである。實際に於て氣相に於ける多くの飽和分子の活性化エネルギーは 2~3 e. V. (Electron volt) であるが、觸媒表面に於けるそれは僅かに 0.25~0.5 e. V. である。³⁾ 然らば觸媒の作用は活性化エネルギーの低下のみにあるであらうか。吾人は E' (低下されたる活性化エネルギー) なる活性化エネルギーが如何なる道程によつて得られるかに留意せねばならぬ。もしも觸媒が此の道程に正に働くもの、即ち活性エネルギーを得易くするものであれば、茲に亦觸媒作用の本性の一面を窺ふことが出来るのである。觸媒の作用は以上二因子のみではない。即ち E' なるエネルギーを有する分子は全部反應するとは限らないからである。即ち或る瞬間に於て A-B なる結合に E' なるエネルギーが集積したとしても、其の次の瞬間に於ては之れが他の結合(例へば A 及 B が原子團なる時には夫々の團内に於ける結合及び觸媒自體と吸着體との結合等) への轉移及分配が可能であり、又衝突氣體分子による脱活が存在し得るのである。故に E' なるエネルギーを有するものは反應に對して或有限の反應率を有するのみである。觸媒が此の確率を大にするものであれば、之も又觸媒作用の一つの本性である譯である。此の他にも觸媒が反應を促進させる因子が存在し得るのである。之は後述するとして吾人は如何なる機構によつて觸媒が [I] 活性化エネルギーを低下させるか、[II] 活性化エネルギーを得易くするか、[III] 反應に對する確率を大にするか、に就き論じて見ようと思ふ。

* 本稿執筆中に、書肆より次の書籍、Griffith; The Mechanism of Contact Catalysis (Cambridge Press) の近日中に出版されることを知らされた。内容は尙ほ未知であるが、一讀の必要があると思ふ。

** 凡ての分子のエネルギー曲線が第一圖の如き形を持つとは限らない。一般に分子のエネルギー曲線は種々なる因子により種々なる形を取り得るものである。

〔1〕 活性化エネルギーの低下、變形觸媒作用

如何なる機構によつて觸媒が活性化エネルギーを低下させるのであらうか。一般に活性化エネルギー即ちポテンシャル障壁の高さは其の分子の構造と密接な關係を有するのである。例へば今或る方法によつて AB 分子の振動エネルギーを大にしたとする。之によつて AB 間の距離の増大従つて其の結合の弛緩が起るであらう。然らば其のポテンシャル障壁の低下が起ると考へることは當然と云はねばならぬ。故に觸媒がポテンシャル障壁を低下させるのは何等かの方法によつて其の分子構造に變形を起すと考へられる。故に活性化エネルギーの低下による觸媒作用を變形觸媒作用 (Deformationskatalyse) と稱するのである。⁹⁾ 然らば觸媒は如何なる機構によつて、如何なる變形を分子構造に及ぼすのであらうか。

觸媒の表面は一種の電場及磁場と考へる事が出来る。故に之に氣體分子が接近した時には、電氣分極、磁氣分極及 Stark 及 Zeemann 効果に類するエネルギー準位の不明化等が起るであらう。又之とは別に觸媒原子の電子雲と吸着分子のそれとが、相重り合ふことによる電子雲の變形も考へられる。此の外にも種々の變形が可能であらう。然し其の主なるものは上述の四種の變形と考へられる。今之等の諸變形の中、主として一個の變形のみが優勢に現れると考へられる場合につき、今までの研究結果を考察しつゝ、それがポテンシャル障壁の低下に如何様の役割を演ずるかを述べようと思ふ。

(1) 電氣分極觸媒作用* Elektropolarisationskatalyse.

觸媒として有效なものは大概の場合に於てイオン格子である。故に其の表面に強い静電場が存在すると考へるのは當然の理である。Lennard-Jones は¹⁰⁾ NaCl 型の如き特殊なイオン格子の場合には其の静電場のポテンシャルを理論的に算出し得る事を示した。そしてその表面に於けるポテンシャルの分布状態を圖示し得たのである。彼の計算によれば次表が示す様に、表面よりの距離が餘り大ならざる所に於ては、斯る結晶表面上のイオンによる電場の強さと自由イオンによるそれとは略々同一である。

第一表 NaCl 型結晶面(100)に於ける電場の強さ

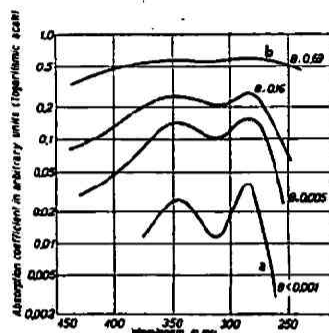
電荷よりの 距離(Å)	F-自由電荷に よる電場の強 さ (V/cm)	$F_{NaCl-NaCl(100)}$ に對する電場の 強さ (V/cm)	F: F_{NaCl}	F: F_{LiF}	F: F_{MgO}	F: F_{Vn}
2.0	$3.6 \cdot 10^8$	—	—	—	—	—
2.5	$2.3 \cdot 10^8$	—	—	—	—	—
2.8	$1.8 \cdot 10^8$	$5.4 \cdot 10^7$	~ 3	~ 2	~ 1	~ 0.8
3.0	$1.5 \cdot 10^8$	$4.0 \cdot 10^7$	~ 4	~ 3	~ 1.5	~ 1.0
3.5	$1.2 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^7$	~ 6	~ 4.5	~ 2.5	~ 1.5
4.0	$0.9 \cdot 10^8$	$0.9 \cdot 10^7$	~ 10	~ 7	~ 3.5	~ 2.5

故に斯る表面に分子が飛んで來る時には、分極を受け双極能率 $p = a\mu$ なる感應双極子となつて、安定の位置に吸着されるのである。茲に F は電場の強さ a は分極度である。^{**} 斯る電氣分極的變形に基因する觸媒作用を電氣分極觸媒作用と云ふのである。果して斯る分極現象が起るであらうか。Lenel¹¹⁾ は上述の如き結晶表面に於ける稀有瓦斯及 CO_2 の吸着に際して、London の分散力 (van der Waals 力) と共に斯る感應双極子による吸着も存在するとして理

* 之は誘電分極觸媒作用とした方がよいかも知れないが、茲では假に斯く稱する事にする。

** 飛來分子が永久双極能率 μ を有するときには、之と同時に μF なる仕事をなす。

論的に吸着熱を計算し、實驗値(吸着恒温圖より)と理論値のよき一致を示し得た。同様の計算は Bradley⁷⁾ により KCl による HCl gas の吸着にも應用せられ、實驗値との十分なる一致を證し得たのである。^{*} 之によりイオン格子の表面に於ては確かに分極現象が行はれて居る事が解る。尚ほ之の直接證明としては、de Boer 及其の共同研究者等の CaF_2 等による J_2 等の吸着を擧げる事が出来よう。⁹⁾ 彼は CaF_2 に吸着せる J_2 につき其の吸光係数を測定し第二圖の如き關係を得た。圖に於て θ は吸着分數 (Fraction) を表す。圖により小吸着分數の時には明瞭なる吸収極大を示すが θ が大になるに従ひ、之は不明瞭となり同時に長波長に於ける吸収が殖えて來ることが解るのである。彼は更に I_2 の I' に吸着せるものと考へられる I_2' 及固體沃素 (此の格子は van der Waals 力にて形成されて居ると考へられる) の吸収スペクトルを調べたるに、夫々第二圖に於ける a 及 b に類似する吸光曲線を得た。即ち θ の小なる場合に於ける CaF_2 による J_2 の吸着状態は J' による J_2 のそれと同様であつて、 J_2 は分極せられて吸着せられて居る事が解つたのである。更に彼は Paranitrophenol が CaF_2 に吸着される場合を同様に研究し、⁹⁾ 純パラニトロフェノールの吸収帶 (310μ) が吸着によつて 365μ へ移動するが、OH 基の H' の完全なる電離によつては 400μ へ移るのを見た。之及其他より OH 基は H が F' に電離に近い程までに分極して定向吸着をなし、フェニール核は CaF_2 面に平行に平たくなつて吸着されたとしたのである。 CaF_2 によるアリザリンの吸着は殊に面白い。¹⁰⁾ 此の場合にはアリザリン中の H' が F' と反應して HF を生じ、アリザリン基は Ca^{++} と結合するのである、即ち分極により化學結合が切斷される場合である。



第二圖

彼の有名な Langmuir の W 織條による Cs, O₂, Th 等のイオン化の現象はイオン格子による氣體分子等の分極に對する最も鮮やかな例の一つと云ふ事が出来よう。之に就ては既に筆者によつて紹介されたのであるから茲には述べない事にする。¹¹⁾

然らば何故に斯くの如く變形されたる吸着分子の活性化エネルギーは低下するのであろうか之を嚴密に考へる事は困難であるが少くとも定性的に此の理由を考察しその低下の程度を概算する事は可能である。London によれば凡ての化學結合のエネルギー E は之を二つの部分即ち粒子間に働くクーロンポテンシャルと共鳴ポテンシャル(交換エネルギー)に分ける事が出来る。

$$E = \sum A_{\text{coulb.}} + \sqrt{a^2 + \beta^2 + \dots + 2a\beta + \dots} \quad \dots \dots (1)$$

茲に a, β , 等は共鳴ポテンシャルである。故に若し分極により分子の分極度が増加した場合には A の絶対値は増加し同時に負の量(引力のエネルギーである爲に)となる。故に E は減少し、従つて活性化エネルギーの減少を期待し得るのである。實際に於て氣相に於けるイオン分子の交換反應は何等の活性化エネルギーの供給なくして起り得るのである。

然らば何の程度の活性化エネルギーの低下が現はれるのであろうか。之に關しては未だ精確なる實驗的研究もないし、又十分なる理論的計算もなされてゐない様である。故に上述せる説明は假説に過ぎないのであつて、之は今後の研究を待つて解決さるべきと思ふ。

^{*}此の場合には HCl の永久双極能率による靜電的吸着熱 μF も考慮に入れねばならぬ。

然らば如何なる場合に、斯る電氣分極觸媒作用が現れるのであらうか。觸媒が有極性であつて、反應物質が多少の双極子能率を有する時に現れるであらう事は、此の觸媒作用の定義より自明である。其の一例として小松、三井¹²⁾ 兩氏の研究を挙げよう。兩氏はアセトフェノン或はスチレンに觸媒として種々の金屬鹽化物を加へ、其の水素添加能を見たるに、それは $\text{CuCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{CuCl}_2$ の順序であつたと云ふ。然も此の順序は其等鹽化物の成鹽發色の程度に並行する事より、之等鹽化物はアセトフェノン或はスチレンと作用して鹽類様の中間化合物を作り、之に水素が添加するものとした。即ち吾人は茲に、觸媒と反應物質間の相互作用は靜電氣的(分極現象)のものであり、之によつて反應物質が異常に活性化される好箇の實例を見るのである。斯る例は不均一系の場合に少いのであるが、均一系の場合には頗る多いのである。不均一系に於ける斯る分極分子の化學的態度をより詳しく理解する爲に、之等均一系に於ける例を述べるのも強ち無益ではないであらう。

氣相に於ける例として Brewer¹³⁾ の研究を挙げる事が出来る。彼は電氣放電による N_2 及 H_2 より NH_3 の合成を研究して次の如き結論に達した。此の場合活性中心として働くものは窒素イオンであつて其の役割は其の強き電場のために N_2 及 H_2 等を分極的に變形して吸引し、所謂 Cluster molecule を造るにあるとした。斯かる説明の實驗的證明としては Günther¹⁴⁾ 等の研究を挙げ得よう。彼等は尖端放電により窒素の陰或は陽イオンを作り之に H_2 を混合する時の反應を研究して Cluster theory* の成立する事を見たのである。

溶液反應に於ける斯る例は更に多いのである。即ち彼の水素イオン觸媒なるものは之の一例であつて、之は H^+ イオンの強き電場のために反應物質が分極的に附加し一種の Cluster 分子を造るにあるのである。例へば酸加水分解等に於ては H_2O が H^+ と分極的に附加し H_3O^+ なる Cluster イオンを形成し、同時に H_2O は非常に活性化されるのである。 H^+ の斯かる Cluster formation の作用は活性化熱を 10Kcal にまで降下させる事が實驗的に知られてゐる。有極性溶媒中に於て結合の弛緩が起り同時に反應性に富む様になる事も同様に説明さるべきであらう。然し之には言及しないことにする。

(2) 磁氣分極觸媒作用**

一般に觸媒として働らく物質は常磁性體である。之より見るも觸媒と磁性との間に重要な關係がある事が理解される。如何にして常磁性體が觸媒として有用であるかは項目(4)に於て考究する事にして今は斯る觸媒の磁場が夫れに吸着せる物質の構造に如何なる影響を及ぼすかを考へて見ようと思ふ。

初て分子なるものは陽電核と電子系より成る原子の結合によつて生じたるものである。分子内に於て電子は旋廻運動をしつゝ絶えず運動して居るものであつて、又原子核自體もスピンを持ち旋廻運動をなして居るのである。*** 斯る分子の状態を表はす波動函數が之等の變數を含んで居る事は當然であつて之が磁場に於て變形を受ける事も當然の理である。即ち具體的に云へば分子間の電子及各スピンは磁場の影響により其の方向を變じ得るのである。之を磁氣分極と稱するならば之によつて起る觸媒作用を前項電氣分極觸媒作用に倣ひて磁氣分極觸媒作用と

* 彼等は窒素が陰陽何れのイオンであつても、其れによつて結果する反應連鎖の長さは等しい事を見た。而して其の長さは放射線によつて生ずるイオンによる其れと次數に於て相一致するを見たのである。

** 之も誘磁分極觸媒作用とした方がよいかも知れない。

*** 分子の磁性は之等の運動によつて現はれる。

命名したいのである。然らば此の磁氣分極作用と觸媒作用との間には如何なる關係があるか。之を説明する爲に均一系觸媒反應ではあるが、常磁性氣體によるパラ—オルト水素の轉移を例に採らう。

水素に2個の異性體即ちパラ及オルト水素がある事は周知の事である。¹⁰⁾ 而してその相互の轉移は觸媒を用ひずには實際上不可能であつて又量子力學的にも其の確率は殆ど零に等しいことが解つてゐる。所が NO, NO₂, O₂ 及 H₂ の如き常磁性氣體によつて容易に



の如く轉移するのである。¹⁰⁾ 此の場合斯る氣體の作用は如何なるものであるだらうか、之にはパラ及オルト水素の分子構造從つて其の波動函數(固有函數)につき簡単に考察する必要があるのである。

一般に此の兩者の波動函數 ψ は次の如き二個の因子の乗積として表はされる。

$$\psi = \varphi(q_1, q_2) \varphi(s_1, s_2) \dots \dots \dots (2)$$

茲に於て q 及 s は夫々二個のプロトンの位置座標及スピンベクトルの座標を示すものである。而してパラ及オルト水素に對して $\varphi(q_1, q_2)$ 及 $\varphi(s_1, s_2)$ の對稱性*は次の如く相異なる。

	$\varphi(q_1, q_2)$	$\varphi(s_1, s_2)$	核スピン方向
パ ラ 水 素	對 稱	非對稱	$\uparrow\downarrow$
オ ル ト 水 素	非對稱	對 稱	$\uparrow\uparrow$

故にパラをオルトにするには其の核スピンの方向を $\uparrow\downarrow$ より $\uparrow\uparrow$ にして固有函數の因子の對稱性に變化を及ぼさなければならぬ。斯かる轉移は量子力學的に確率零であるが、之に不均一磁場が作用する場合には之は可能となる。即ち磁氣分極のために $\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$ が可能となるのである。故に常磁性氣體は不均一磁場の供給者としての役目をなす事が了解される。今簡単に量子力學の擾動理論を用ひて此の場合の常磁性氣體によるパラ—オルト轉移の確率を求めて見よう。此の場合磁場の核スピンに及ぼす擾動項** V は

$$V = (H_1 m_1) + (H_2 m_2) = V_I + V_{II} \\ = \frac{1}{2} \{ (H_1 + H_2) \{ m_1 + m_2 \} + (H_1 - H_2) \{ m_1 - m_2 \} \} \dots \dots (3)$$

で與へられる。 H_1 及 H_2 は夫々二個の核位置に於ける磁場の強さ、 m_1 , m_2 は夫々の磁氣能率を示す。(3)の初項は核の座標交換に對して對稱的である因子のみを含んでゐるが、第二項は然らず。故にパラ \rightarrow オルトに倒らくものは第2項のみである。扱へ斯る擾動が如何なる機會に起るかと言へば常磁性氣體分子とパラ水素分子とが衝突する時に起るのである。此の場合 V_{II} なる擾動がパラ水素分子内に起る確率 w は量子力學より

$$w = 4 |V_{II}|^2 \frac{\sin^2(\pi \nu \tau)}{(\hbar \nu)^2} \dots \dots \dots (4)$$

で與へられる。 ν は水素分子の廻轉周波数であつて、 τ は衝突時間である。今 $\nu \tau \ll 1$ なる時には (3)は

* $\varphi(q_1, q_2)$ が對稱であると云ふことは、二個の核の座標 (q_1, q_2) を相互に交換しても其の符号を變じない事である。 $\varphi(s_1, s_2)$ も同様である。

** 磁場が作用する爲に生ずるエネルギー變化等を云ふ。

$$w = \left(\frac{V_{II} \tau}{\hbar} \right)^2$$

となる ($\hbar = h/2\pi$). $\tau = 3 \times 10^{-14}$ sec. $V_{II} = 10^{-20}$ ergs* として計算したる $w = 10^{-13}$ は實驗的に求めたる有效衝突率 $\left(\frac{\text{反應速度恒數}}{\text{衝突回數}} \right)$ 即ち確率とよく一致する事が解つたのである. Wigner¹⁷⁾ は上述の計算を更に詳しく行ひ

$$w = \frac{2m_a^2 m_p^2 J}{3\hbar^2 a_s^6 \text{Mv}^2} = \frac{2m_a^2 m_p^2 J}{9\hbar^2 a_s^6 k^2 l} \dots \dots \dots (5)$$

なる結果を得た. 茲に m_a 及 m_p は夫々常磁性體及プロトンの磁氣能率, J は H_2 分子の慣性能率, a_s は衝突距離である. Farkas 及 Sachsse は彼等の實驗的研究により, (5)はよく満足されるものであり, $a_s = 1 \sim 2 \text{ \AA}$ に取れば w は實驗値とよく一致するを見た. 以上の説明に於ては核の磁氣能率と磁場との相互作用のみを考慮に入れて居た. Kalckar 及 Teller¹⁸⁾ は此の轉移に對するスピンの影響等も顧慮してより詳しく計算を行ひ實驗結果とのよき一致を示して居る.

以上は均一系反應に於ける磁氣分極觸媒作用の例である. 之により磁氣分極作用は反應分子の固有函數の因子の對稱性を變ずる事によりて其の轉移を可能ならしむる事が諒解されるであらう.

固體表面に於けるパラニオルト轉移も多くの研究者によつて研究せられてゐる. 即ち, Taylor 及 Sherman¹⁹⁾ は Ni , ZnO , Cr_2O_3 , CdO_2 , Al_2O_3 等による此の轉移を研究し, 其の轉移能(少くとも $0^\circ C$ 以上に於ける)は正しく活性化吸着に比例する事を見出した, それより此の反應は活性化吸着のよき Indicator として使用し得る事を述べて居るのである. 然るに其の後 $-180^\circ C$ に於けるが如き低温に於て van der Waals 吸着のみを行ふ吸着剤に就いて研究したるに常磁性物質は觸媒能を有すれども反磁性物質は然らざる事を發見したのである.²⁰⁾ [次表参照]

第 二 表**

觸 媒	受磁率(室温)	轉移率% 0→p(-189°C)	轉移率% p→0 (0°C)
Gd ₂ O ₃	130×10^{-6}	>100	100
Nd ₂ O ₃	30.9 „	100	
La ₂ O ₃	反 磁 性	0.24	
Ce O ₂	0.39	3.83	
V ₂ O ₅	0.86	24.4	
V ₂ O ₃	18.9	100	
Cr ₂ O ₃	25.5	100(流動性)	
Zn O	反 磁 性	18 ?	
Fe ₃ O ₄		(100)	
Mn Cl ₂	(72.5)	(100)	
Bg	反 磁 性	1.1	0.5

然も大體に於て各觸媒能は常磁性受磁率に比例する事が解つたのである.***

* $V_{II} = (H_1 - H_2) (m_1 - m_2)$ より誘導したる, より詳しく式から計算したるものであつて之は常磁性氣體の磁性能率の函數である.

**此の表は Taylor 及 Diamond の得たる結果より採つた, 但し比較に便ならしむる爲め轉移率%は觸媒の表面積は同一であるとの假定の下に反應開始(靜止法)後5分後に於けるものを計算して掲げた.

***之は第二表から直接には言へない. 第二表に於ける各觸媒の表面積は相違するであらうし, 又, 吸着能も相違するからである.

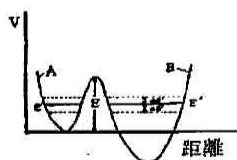
以上の研究より接觸的 $o-p$ 水素轉移も氣相に於けるその如く、同相表面の磁場による磁氣分極作用によつて起るものと考へられる。Bonhoeffer, Farkas u. Rummel²¹⁾ は炭素に於ける此の低温轉移(一分子反應)の眞因を炭素表面上に存在する磁氣双極子にありとして説明した。之は吾人の立場よりすれば非常に面白いと思ふ。* 以上を要約すれば $oH_2 \rightleftharpoons pH_2$ の接觸的轉移は二つの相違せる機構によつて行はれるものである。一つは高温(少くとも 0° 以上)に於て現はれるものであつて、活性化吸着せる H_2 分子間に起る H 原子の交換反應である。他は低温 ($-180^\circ C$) に於て起るものであつて、常磁性觸媒原子の周圍にある不均一磁場による磁氣分極作用である。前者は反磁性體でも活性化吸着能を有するものには現はれるに反し、後者は常磁性體に於てのみ現はれるのである。***

以上に於ては唯オルト-パラ水素轉移のみを例に取りて説明した。しかし斯る例は他にもあるのではないだろうか、金屬による水素の解離等は之を種々に説明し得るであろうが金屬表面の磁場と電子スピンとの交互作用により、其の固有函數の對稱性に變化を來たすとも考へられるのである。*** 然しながら $pH_2 \rightleftharpoons oH_2$ 以外には之に屬する確たる反應は未だ無い様である。

(3) 共鳴觸媒作用 (エネルギー準位不明化)

上記(1)及(2)項に於て考察せる如く觸媒表面には強き電磁場が存在して居るのである。斯る表面に分子が接近する時には上述の如く電氣及磁氣分極現象が行はれると共に、又其のエネルギー準位の不明化が起るであろう。何となれば Zeemann 効果及 Stark 効果に類する現象が此の場合にも期待されるからである。斯る現象は同じく電磁場の影響によつて生ずる分子内の變形であるけれども、電氣及磁氣分極現象とは區別して考へねばならないものである。何となれば後者等が夫々電場及磁場による電子の非對稱的分配及電子スピン、核スピン等の方向轉換によつて生ずるに反し前者は唯單に電子の軌道及運動狀態の變形に依つて起るものであるからである。斯る變形に起因する觸媒作用を筆者は共鳴觸媒作用と名付ける(理由以下参照)。今、電氣及磁氣分極作用が殆んどない場合、此のエネルギー準位不明化によつて如何なる現象が惹起されるかを考へて見よう。

今或る系の反應 $XY + 2Z \rightleftharpoons ZX + YZ$ のポテンシャルエネルギー曲線が第三圖の如きものであるとしよう。此の曲線に於て左半分の A なる部分は反應出發系のポテンシャル曲線であつて右半分の B は反應生成物系のそれであるとする。(横軸: X 及 Y 間の距離、縦軸: ポテンシャルエネルギー)*** 即ち反應出發系は E なるポテンシャル障壁を越えなければ生成物系とはならないのである。E は即ち此の反應の活性化エネルギーである。



第三圖

今觸媒表面に於て上の反應が起る場合を考へて見よう。丁度出發系が生成物系になろうとする其の瞬間を捉へて考へて見たならば、

* 炭素は反磁性體

**此の場合活性化熱はのより 0 に低下されたと考へよう。

***伏見及川村氏は金屬内の自由電子と水素分子内の價電子との相互作用を假定して此の問題を解いて居る(科學 6, 283(昭11))。

****斯るポテンシャルエネルギー圖が第三圖の如き形をとるべき事は次の如く考へればよい。出發系即ち Z が XY より無限遠所にある時には其ポテンシャルエネルギー圖は XY のそれ即ち A 曲線(拋物線)と全く同一になるべきである。次に ZX-YZ なる化合物のポテンシャル曲線が B の拋物線にて表はされるものとすれば、A と B とが相交てし生ずる此の全體の W 字形の曲線が此反應系のポテンシャル圖になる。

第三圖と同一關係が成立するであろう。今、出發系及生成物系エネルギー準位が觸媒の作用によつて不明化を受けたとしよう。然らば例令氣相に於て此の兩者の間にエネルギー準位を等しくするものが無かつたとしても、觸媒表面に吸着される事によつて其エネルギー準位を等しくするものが現はれるであろう事が期待される。今、 $E'E'$ に於て兩者の準位が一致したとする。然らば出發系と生成系との間に共鳴現象が起り、 E' なるエネルギーを得たる出發系は E なるポテンシャル障壁を越えなくとも生成物系に變じ得るのである (此の爲に活性化エネルギー低下が起る)。* 斯くして到達したる生成系が若しも其エネルギーを外界へ放出する事無しに E なるエネルギーを其の儘保有し得るものならば、それは又元の出發系へ復歸し得るものである。何となれば此の場合にもエネルギー準位の等値により共鳴現象が可能であるからである。故に實際に於ては此の全體の系は出發系と生成系との間に週期的に振動して居る譯である。丁度二本の支柱に張られた絲に其の固有振動数を同一にする二個の振子を吊し、一方の振子を振動させて置けば、その振幅漸次弱くなり、遂に靜止するに反し、他方の振子は自ら漸く振動し始め振幅最大なる振動を経て之が靜止せんとする頃再び最初の振子が振動する (以後交互に此の振動をなす) ところの現象と全く類似して居るのである。今、此の場合如何なる確率にて出發系より生成物系への轉換が行はれて居るかを考へて見よう。之には一秒間に何回出發系から生成物系に移り變るかを見たらよいのである。即ち、此の出發系と生成物系との間に行はれて居る振動現象の振動数を求むればよいのである。何となれば此の振動の間に必ず出發系は生成物系に移り變るからである。量子力學の計算によれば

$$\nu = \frac{2\Delta E'}{h} \dots\dots\dots (6)$$

なる事が判つた。茲に、 $\Delta E'$ は共鳴によるエネルギー準位の變位であつて* 量子力學的に計算出來得る量である。²¹⁾

上に於て E' なるエネルギーを持つた出發系が生成物系に變つても其のエネルギーを外界に放出する事なしに保有する場合を考へた。然し實際觸媒表面に於ては斯る事は成立し得ない。即ち觸媒は生成物系のエネルギーの運搬體として働くのである。故に此の場合運搬效率が100%であるならば生成物系より出發物系への復歸即ち逆反應は起らずに反應は一方向的に進行する譯である。然し第三圖の關係は轉移の瞬間に於て成立し得る譯であるから、振動現象として算出したる確率 (6) は依然として成立し、反應速度を規定する量となる理である。此の場合觸媒作用はエネルギー準位不明化によりて、誘發せられたる共鳴現象に基因するものである。之れ共鳴觸媒作用と命名する所以である。

(6) によつて算出したる反應速度と實際の觸媒反應のそれとが如何なる程度に於て一致するかに対する研究は未だ無い様であるから如何なる反應が斯る機構によつて生ずるかは茲に述べ得られない。然し上の量子力學的理論は觸媒が活性化エネルギーの低下を如何なる機構にてなすかに對して實に鮮かなる解答を與へたと信するのである。尚ほ面白いのは此の理論によつて觸媒の特殊性が説明される事である。²²⁾ 上述の如く此の機構に於ては觸媒によるエネルギー準位の不明化を假定して居る。一般に云へばエネルギー準位のみならずポテンシャル曲線全體に變形が起るのである。今或る觸媒が或る反應系のみのエネルギー準位を等値化するものであれ

* 一般に固有振動数 ν_0 を同一にする二個の振動體が相接近して作用を及ぼす時には ν_0 は $\nu_0 + \Delta\nu_0$ 及 $\nu_0 - \Delta\nu_0$ の二個の振動数に分割されるのであつて、共鳴現象は此の兩振動数の重疊によつて生ずる喰ひの現象に過ぎない。上記の $\Delta E'$ は此の $\Delta\nu_0$ に相當するエネルギー變移である。

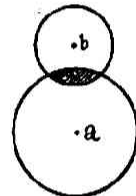
ば、此の觸媒は之以外の反應には觸媒能を有しない譯である。之に反して種々の反應系に對して準位等値化が可能であれば、其の觸媒は種々の種類の反應に對して觸媒能を有し得るのである。此の理論よりすれば、觸媒表面の所謂活性中心なるものは、反應系の準位等値化の作用をなすものに過ぎない。

以上の如く此の理論は其の原理に於て非常に興味深きものであるが、惜むらくは其の實驗的根據の薄弱なる事である。之れ此の理論が假説の域を脱し得ない所以である。

(4) 電子雲變形觸媒作用

上記 (1) (2) (3) 項に於ける觸媒作用は皆觸媒表面に存在する電場及磁場による吸着分子の變形に基因するものであつた。次に述べようとする電子雲變形とは此の電場及磁場とは無關係に起るものである。今觸媒原子に氣體分子が接近する場合を考ふればそれが十分に接近した時には前者の電子雲と後者のそれとが圖の如く相重り合ふであらう。圖に於て a の球は觸媒原子の電子雲、d の球は氣體分子のそれであるとする。斯くの如く電子雲が相重疊すれば、量子統計學の教ふる所により、重疊部の電子は最少零度エネルギーの位置を取るべく Pauli 原理に違背しない範圍に於て再分配をするのである。²⁰⁾ 零度エネルギー T_E と電子密度 ρ との間には次の如き關係がある。

$$T_E = \frac{3}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} h^2 \rho^{\frac{2}{3}} \quad (7)$$



第四圖

(m : 電子の質量) 上に於て筆者の稱せる電子雲變形とは此の再分配によつて結果する變形を指すのである。もしも斯る變形によつて觸媒作用が誘因されるならばそれを電子雲變形觸媒作用と命名し度いのである。扨て此の再分配に際して二つの相違せる場合が現れるであらう。第一のものは一個の不飽和狀相細胞 (Phase cell) の中にスピンを異にする 2 個の電子が對をなしで落ち込む場合である* (Pauli 原理)。之れを化學的に換言すれば觸媒原子と吸着分子との間に無極性結合を生ずる場合であつて、即ち吸着化合物或は中間化合物の生ずる場合である (化學收着)。第二のものは第一の場合の如くではないが、少くとも狀相細胞の不飽和性を或程度に於て満足させる様な分布状態を取る場合である。即ち此の場合には觸媒原子の不飽和細胞に對する分子内電子の共鳴効果によりて兩者間に或種の結合の生ずる場合である (活性化吸着)。故に後者の結合力は前者の無極性結合より弱いが、其の性質に於ては同じく、不飽和電子スピンス** に基因するものである。故に此の力によつて結合せる觸媒原子—吸着分子系は前者の如く強き結合物ではないが、其の中間過程に於ける所謂“吸着複合物”の如きものであらう。*** 以上の如く氣體分子が上述の如く中間化合物或は吸着複合物を造る時には其の化學的態度上に、大なる變革が期待されるのである。普通前者による觸媒作用を中間化合物觸媒作

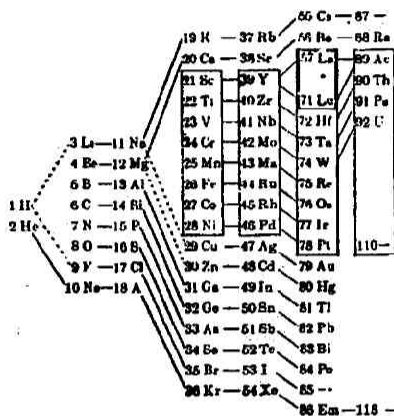
* 量子統計學に於て、1 個の狀相細胞の中には 4 個の量子數を同一にする 2 個の電子は入り得ないのである (Pauli 原理)。故に n, l, m の 3 個の量子數が相等しいならばスピン量子數を異にする (\uparrow, \downarrow) 2 個の電子が入り得る。故にもし 1 個の狀相細胞中唯一個の電子のみが入つて居れば、それは又他の電子 1 個を包容すべき餘裕があるのである。斯る狀相細胞を不飽和細胞と云ひ、電子スピンの相違せる 2 個の電子を既に包容せるものを、飽和細胞と云ふ。

** 不飽和細胞と同義。

*** 此の中間化合物 (吸着化合物) 及吸着複合物なる語には有極性結合によつて生じたる場合の其等は含まない事にする。

用,*) 後者によるそれを潜在原子價觸媒作用と稱するのである。以下此の兩者につき詳論しようと思ふのであるが、それに先立ち電子雲變形觸媒作用なるものは如何なる觸媒に就き如何なる反應に於て現れるかを考察しようと思ふ。

電子雲變形觸媒作用の起る場合 上述の如く此の觸媒作用に於ては不飽和性電子スピンの重要な役割をなして居るのである。然らば斯る不飽和スピンを澤山持ち、又條件によりて之を供給し得る様な物質は斯る機構にて觸媒作用を営むであらう。此の條件を満足し得る様な物質は週期率表上長週期系に屬する所謂遷移元素 (Transition element) である。(第五圖参照)



第五圖

第三表

元素名 エネルギー —単位	K			L			M			N				O		
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d
19 K	2	2	6	2	6		1				2			2		
20 Ca	2	2	6	2	6		2				2			2		
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2				2			2		
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2				2			2		
23 V	2	2	6	2	6	3	2				2			2		
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1				2			2		
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2				2			2		
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2				2			2		
27 Co	2	2	6	2	6	7	2				2			2		
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2				2			2		
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1				2			2		
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2				2			2		
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			2			2		
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2			2		
39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2			2		
40 Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2			2		
41 Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		2			2		
42 Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2			2		
43 Ma	2	2	6	2	6	10	2	6	6		2			2		
44 Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		2			2		
45 Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		2			2		
46 Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2			2		
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2			2		
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2			2		

* 此の定義中にも静電氣的作用によつて中間化合物の生ずる様な場合は含まれて居ないとする。例へば AlCl_3 , ZnCl_2 等の作用は多くの場合中間化合物説にて説明して居るが(實際にも分離出来る場合がある)、之は力の本性より見れば(1)の電氣分極觸媒作用に含めて論じた方がより妥當と思ふ。

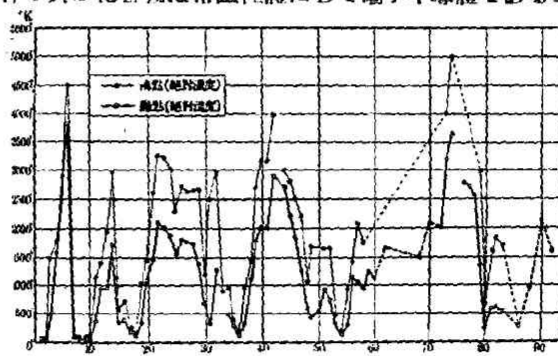
**新物理學的に言へば電子雲と同意。

りよく知られて居る様に此の未完成電子殻と外層電子殻との間の準位差は非常に小にして、兩者間に容易なる電子の出入がある事である。例へば V は其の原子價が V^{II} , V^{III} , V^{IV} , V^V 等種々の原子價を持ち得るのであるが、之は外層電子の外に未完成層電子が價電子即ち不飽和スピンとして働くことを示すものである。他の遷移元素も全く同様である。即ち此種の元素等は不飽和スピンを少くとも條件により豊富に提供し得るものであつて、吾人の稱する電子雲變形觸媒作用をなし得べく十分なる可能性を持つものである。實際に於て左様であるであらうか。之を知り度くば觸媒に関する特許文獻を参照したらよい。*工業上觸媒の選擇は、その物理及化學的性質は勿論經濟的條件によつて非常に制限されるにも係らず、水素化反應、脱水素反應及酸化反應に關する殆ど凡ての觸媒は此の遷移元素及其化合物に屬するのである。

斯く述べれば上記水素化反應等が果して筆者の云ふ電子雲變形作用に基因するものであるか何うかと反問せられるであらう。之等元素のイオン及び原子の非常に強き電場による分極作用に基因するのではないかと疑へば疑へないこともないのである。實際に於て Schmidt⁽²⁵⁾ は斯る導念の下に彼は遷移元素金屬の中に於ては H_2 はイオン化し、之が觸媒作用をなすと云ふ説を唱へたのであつた。此のイオン觸媒説なるものには種々の難點を含んで居るのであるが、其の中でも彼が之等元素のイオン及原子に強大なる電場を賦與したのは理論的に考へても不合理な所が多いのである。又 Lennard-Jones & Dent⁽²⁶⁾ の精確なる計算よりするも、一般に金屬表面に無極性化合物が吸着されるやうな場合には van der Waals 吸着力が優勢であつて、靜電氣的吸着力は無視してよいことを示して居る。故に之等遷移元素の有極化合物に氣體分子が吸着される様な場合はいざ知らず、其の金屬原子の電場による無極分子の分極は始ど不可能であると云つてよい。故に之等元素自身による水素化反應等の觸媒作用が電子雲變形によるものであることは大概想像し得る所である。之は遷移元素の性質を考察することによつて、より強く根據づけられるものである。

遷移元素の性質 遷移元素には他の元素には見出せない獨特の性質がある。即ち多價原子にして高融點及高沸點を有し、有色鹽類を作り其の化合物は常磁性體にして電子半導體である事である。第一の多價原子なることは既に述べたるを以て茲に省略する。

融點及沸點 之等の遷移元素は皆第六圖(原子番號—融點及沸點間の關係)の週期曲線の山に位置して居るのである。即ち他の元素よりは格段に融點及沸點が高いのである。今最外殻に同じく s 電子2個を有する元素につき完成電子殻と未完成電子殻を有する元素の沸點を比較すれば次の様である。



第六圖

完成殻元素	Be 1500°	Mg 1100°	Ca 1170°	Sr (1150°)	Ba (1140°)	Ra (1140°)	
未完成殻元素	Sc (2400°)	Ti 3000°	V (3000°)	Mn (2900°)	Fe (3000°)	Co (2900°)	Ni (2900°)

* 我國に於ける觸媒作用の研究(日本學術振興會編輯)參照

次に同じ化学的性質を有する元素即ち週期率表上同族の元素 (s 電子 2個) につき完成及未完成電子殻を有するものの沸點を比較すれば次の様である。

完 成 殻 元 素	P	As	Sb	Bi
	280°	615°	1380°	1450°
未 完 成 殻 元 素	V	Nb	Ta	
	(3000°)	(3000°)	(4000°)	

此の比較により未完成電子殻の存在が原子間結合を非常に強くすると云ふ事が理解されるのである。其の理由として、未完成殻内の電子が所謂無極結合を生ずるとする

よりも之等不飽和スピン(即ち未完成殻電子)間の共鳴効果(即ち無極結合の弱きもの)とした方がより妥當の様に思はれる。同種原子間に斯く作用する力は、異種分子或は原子についても同様に働くであらう。故に觸媒作用は斯る力の作用によつて起る變形に起因するのである。

他の性質も皆此の不飽和電子の變形作用(即ち不飽和スピンの共鳴効果)によつて起るものであつて、之が詳説は省略する事にし、唯常磁性なることに就て一言附加する事にする。曩に項目(2)の磁氣分極觸媒作用に於て、常磁性體のみが此種の觸媒作用をなすと述べた。然し此の場合には上述の如き、無極原子價力の如き力が作用するのではなくて、唯常磁性體の持つ磁場の影響によつて觸媒作用が行はれたのである。故に此の場合には不飽和電子は、唯磁場の供給者としての役目をなすのみであつて* 機構的には本項目の電子雲變形觸媒作用と嚴に分けて考へねばならない。

以上により電子雲變形觸媒作用に於て現れる力が具象的に如何なる力であるかと云ふ想像もついたと思ふ。然らば斯る力に基因する變形は如何なるものであらうか。余は曩に中間化合物又は吸着複合物なる語にて代表せしめたのであるが、其の概念を明かにし併せて觸媒作用従つて活性化エネルギー低下に如何様に働くかを考へて見よう。

(A) 中間化合物(吸着化合物)觸媒作用** 觸媒と反應物質とより生ずる中間化合物によりて其の機構を説明し得る場合が澤山あるのである。然も或特殊な場合には此の中間化合物を捕獲する事も可能である故有機化学者等は其の類似により遷移元素による水素化反應(例へば)に於ても觸媒は次の如く中間化合物を作り次の機構にて水素化が行はれるものとした。²⁰⁾



但し R は二重結合を有する不飽和化合物とする。果して斯る機構が遷移金屬と無極化合物系について可能であるであらうか。茲に MeH なる中間化合物は存在し得るものか、又 MeH の反應性は如何なるものであらうかと云ふ二つの疑問が起きるのである。

先づ第一の疑問について考へて見よう。Schlenck & Weissfeldt²¹⁾ によると NiH_2 , NiH 等はエーテル中にて NiCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 及水素の反應によりて生ずると云ふ。然し彼等の報告には多くの疑點があるのであつて、其れ以後之が合成に成功したるを聞かないのである。尚ほネルンスト熱定理により理論的に計算しても斯る化合物は存在し得ない事が解るのである。²¹⁾ 唯遷移金屬として働き得る Cu が高温に於て CuH として生成される事が知れて居る外に、現在の所では分光學的にしか存在し得ないものとされて居る。

* 近世物理學は磁氣の本性を矢張不飽和電子によつて説明して居る。

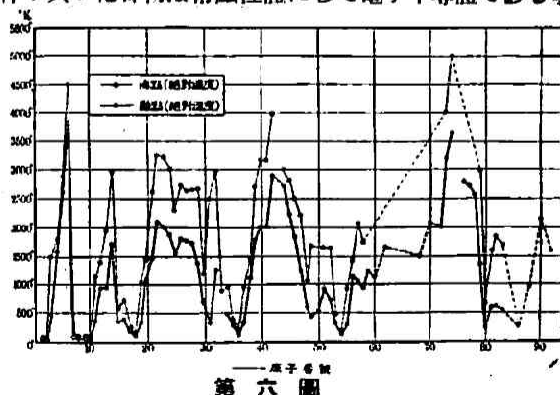
** 次の潜在原子價觸媒作用に對して原子價觸媒作用としてもよいと思ふ。

りよく知られて居る様に此の未完成電子殻と外層電子殻との間の準位差は非常に小にして、兩者間に容易なる電子の出入がある事である。例へば V は其の原子價が V^{II} , V^{III} , V^{IV} , V^V 等種々の原子價を持ち得るのであるが、之は外層電子の外に未完成層電子が價電子即ち不飽和スピンとして働くことを示すものである。他の遷移元素も全く同様である。即ち此種の元素等は不飽和スピンを少くとも條件により豊富に提供し得るものであつて、吾人の稱する電子雲變形觸媒作用をなし得べく十分なる可能性を持つものである。實際に於て左様であるであらうか。之を知り度くば觸媒に関する特許文獻を参照したらよい。*工業上觸媒の選擇は、その物理及化學的性質は勿論經濟的條件によつて非常に制限されるにも係らず、水素化反應、脱水素反應及酸化反應に關する殆ど凡ての觸媒は此の遷移元素及其化合物に屬するのである。

斯く述べれば上記水素化反應等が果して筆者の云ふ電子雲變形作用に基因するものであるか何うかと反問せられるであらう。之等元素のイオン及び原子の非常に強き電場による分極作用に基因するのではないかと疑へば疑へないこともないのである。實際に於て Schmidt²⁷⁾ は斯る導念の下に彼は遷移元素金屬の中に於ては H_2 はイオン化し、之が觸媒作用をなすと云ふ説を唱へたのであつた。此のイオン觸媒説なるものには種々の難點を含んで居るのであるが、其の中でも彼が之等元素のイオン及原子に強大なる電場を賦與したのは理論的に考へても不合理な所が多いのである。又 Lennard-Jones & Dent²⁸⁾ の精確なる計算よりするも、一般に金屬表面に無極性化合物が吸着されるやうな場合には van der Waals 吸着力が優勢であつて、靜電氣的吸着力は無視してよいことを示して居る。故に之等遷移元素の有極化合物に氣體分子が吸着される様な場合はいさ知らず、其の金屬原子の電場による無極分子の分極は殆ど不可能であると云つてよい。故に之等元素自身による水素化反應等の觸媒作用が電子雲變形によるものであることは大概想像し得る所である。之は遷移元素の性質を考察することによつて、より強く根據づけられるものである。

遷移元素の性質 遷移元素には他の元素には見出せない獨特の性質がある。即ち多價原子にして高融點及高沸點を有し、有色鹽類を作り其の化合物は常磁性體にして電子半導體である事である。第一の多價原子なることは既に述べたるを以て茲に省略する。

融點及沸點 之等の遷移元素は皆第六圖(原子番號—融點及沸點間の關係)の週期曲線の山に位置して居るのである。即ち他の元素よりは格段に融點及沸點が高いのである。今最外殻に同じく s 電子2個を有する元素につき完成電子殻と未完成電子殻を有する元素の沸點を比較すれば次の様である。



第六圖

完成殻元素	Be 1500°	Mg 1100°	Ca 1170°	Sr (1150°)	Ba (1140°)	Ra (1140°)	
未完成殻元素	Sc (2400°)	Ti 3000°	V (3000°)	Mn (2900°)	Fe (3000°)	Co (2900°)	Ni (2900°)

* 我國に於ける觸媒作用の研究(日本學術振興會編輯)参照

次に同じ化学的性質を有する元素即ち週期率表上同族の元素 (s 電子 2個) につき完成及未完成電子殻を有するものの沸點を比較すれば次の様である。

完 成 殻 元 素	P 280°	As 615°	Sb 1380°	Bi 1450°
未 完 成 殻 元 素	V (3000°)	Nb (3000°)	Ta (4000°)	

此の比較により未完成電子殻の存在が原子間結合を非常に強くすると云ふ事が理解されるのである。其の理由として、未完成殻内の電子が所謂無極結合を生ずるとする

よりも之等不飽和スピン(即ち未完成殻電子)間の共鳴効果(即ち無極結合の弱きもの)とした方がより妥當の様に思はれる。同種原子間に斯く作用する力は、異種分子或は原子についても同様に働くであらう。故に觸媒作用は斯る力の作用によつて起る變形に起因するのである。

他の性質も皆此の不飽和電子の變形作用(即ち不飽和スピンの共鳴効果)によつて起るものであつて、之が詳説は省略する事にし、唯常磁性なることに就て一言附加する事にする。曩に項目(2)の磁氣分極觸媒作用に於て、常磁性體のみが此種の觸媒作用をなすと述べた。然し此の場合には上述の如き、無極原子價力の如き力が作用するのではなくて、唯常磁性體の持つ磁場の影響によつて觸媒作用が行はれたのである。故に此の場合には不飽和電子は、唯磁場の供給者としての役目をなすのみであつて* 機構的には本項目の電子雲變形觸媒作用と厳に分けて考へねばならない。

以上により電子雲變形觸媒作用に於て現れる力が具象的に如何なる力であるかと云ふ想像もついたと思ふ。然らば斯る力に基因する變形は如何なるものであらうか。余は曩に中間化合物又は吸着複合物なる語にて代表せしめたのであるが、其の概念を明かにし併せて觸媒作用從つて活性化エネルギー低下に如何様に働くかを考へて見よう。

(A) 中間化合物(吸着化合物)觸媒作用** 觸媒と反應物質とより生ずる中間化合物によりて其の機構を説明し得る場合が澤山あるのである。然も或特殊な場合には此の中間化合物を捕獲する事も可能である故有機化學者等は其の類似により遷移元素による水素化反應(例へば)に於ても觸媒は次の如く中間化合物を作り次の機構にて水素化が行はれるものとした。²⁰⁾



但し R は二重結合を有する不飽和化合物とする。果して斯る機構が遷移金屬と無極化合物系について可能であるであらうか。茲に MeH なる中間化合物は存在し得るものか、又 MeH の反應性は如何なるものであらうかと云ふ二つの疑問が起きるのである。

先づ第一の疑問について考へて見よう。Schlenck & Weichselfelder²⁰⁾ によると NiH_2 、 NiH 等はエーテル中にて NiCl_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 及水素の反應によりて生ずると云ふ。然し彼等の報告には多くの疑點があるのであつて、其れ以後之が合成に成功したるを聞かないのである。尚ほネルンスト熱定理により理論的に計算しても斯る化合物は存在し得ない事が解るのである。²¹⁾ 唯遷移金屬として働き得る Cu が高温に於て CuH として生成される事が知れて居る外に、現在の所では分光學的にしか存在し得ないものとされて居る。

* 近世物理學は磁氣の本性を矢張不飽和電子によつて説明して居る。

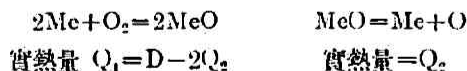
** 此の潜在原子價觸媒作用に對して原子價觸媒作用としてもよいと思ふ。

次に第二の疑問であるが、これには、 MeH なる中間化合物の相当永い生命と共に、其の不安定的存在が假定されて居るのである。もし斯る條件を満足しない中間化合物であつたら、それは全然無作用の物質であるか(中間物的に)、或は觸媒の毒物としての外何等の意味も持たないのである。理論的計算によれば MeH は不安性なる化合物であり得るが、十分なる生命は賦與されないことが解つた。故に古典的意味に於ける中間物觸媒作用なるものは此の場合に於て非常に可能性の薄いものである事が諒解されるであらう。然しながら中間化合物説でなければ説明の出来ない事實も澤山存在するのである。例へば純粹なる Pd 又は Pt は酸素結合に對して全然無能力であるが、或る程度酸化させてやると非常に活性な觸媒となるのである。²⁹⁾ 之は氣體 O_2 分子は吸着酸素と反應し得ないが、 Pd 又は Pt と中間化合物を作りたる酸素は容易に反應し得ると云ふ事に他ならない。此の場合の機構は恐らく



であつて、觸媒は交互に酸化還元を繰り返して反應を進行させるのである(交互酸化還元説)。故に中間化合物觸媒作用なるものは遷移元素—無極物質系に於ても成立するものである。然しながら中間化合物力なるものの内容は古典的なものと意味を非常に異にするのである。何故ならば上記反應に於て生ずる PdO のみが(d)反應を起す能力を有するので、普通の酸化パラチウムは低温に於て(d)の誘起性が殆んどないからである。即ち(c)によりて生じたる PdO は3元化合物としてのものではなく、2元的に存在し得る不安定性のものである。^{*}唯し此の場合 Pd と O との結合力は物理力ではなく、無極性結合であると想像されるが、實驗的に之を確かめる事は現在の所では不可能である。^{**}

上記(c)(d)の如く $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ なる一つの反應が二つの異なる階段に分れて進行する場合は非常に多いのである。之れを階段化觸媒作用 *Stadienkatalse* と呼んで居るのであるが、何故に斯る現象が起るのであらうか。凡ての現象は最少エネルギーの経路を取つて進行すると云ふ事を思ふ時此の階段化はポテンシャル障壁を低める一つの自然法則の現れと見なければならぬ。然らば如何にしてポテンシャル障壁の低下が起るのであらうか。今酸素が氣相にて原子に解離する場合($\text{O}_2 = 2\text{O} - D$)を取つて考へて見よう此の反應は少くとも D Kcalの活性化エネルギーを吸収しなければ進行し得ないのである。然しながら、もしも觸媒が存在し、酸素との中間化合物 MeO の生成が可能なる時には、 D 以下のエネルギーで O_2 の解離が可能となるのである。



* 2元化合物を3元化合物との類似性に於て、理解せんとする時には多くの困難に遭遇する。即ち斯る2元化合物の原子價關係は如何になつて居かに就ては今日尚ほ不明である。然し斯る不安定化合物の存在性に對しては種々の實驗的事實より疑へないと思ふ(尚ほ次の脚註参照)。前記水素化物 MeH が斯る新意味のものである時には、水素化機構として(a),(b)は始めて意味を有し得るのである。然し MeH の不存在性等より考へたならば、之は次の潜在原子價觸媒作用に入れた方がよいと思ふ。

** 此の新意味に於ける中間化合物(吸着化合物)の概念は大體上例の PdO , WO 等で理解出来るであらう。他の場合の例にして最も適當と思はれるものは、活性炭による水素の吸着である。此の場合には温度の上昇により炭化水素が分離して氣相へ出るのである。此の分離前の炭素水素系は即ち新意味に於ける中間化合物である。

即ち此の場合には活性化熱は D より $D-2Q_2$ へ降下するのである。^{*} 故に Q_2 が大なるほど、即ち中間化合物生成の傾向大なる程、活性化熱は降下することとなる。然し之れにも或る限度があることは必定である。もしも MeO が安定化合物を生ずる時には吾人の考へて居る機構にては觸媒の酸化は起るが、氣體酸素原子への解離はもはや起らないからである。上述のことは (c) (d) 機構による酸水素結合にも全く同様に云へるのである。即ち活性化エネルギーは中間化合物生成に際して生ずる反應熱のため、幾部分償却出来るのである。尙ほ此の償却は非常に面白い現象を伴ふのであるが、之れは反應の轉移確率の項に於て述べようと思ふ。

(B) 潜在原子價觸媒作用 之に屬する變形は所謂“吸着複合物”^{**}であるが、一體之は如何なるものであらうか。遷移元素金屬による高温度(100° 内外)に於ける無極性氣體(例へば H_2) の所謂活性化吸着³¹⁾なるものは之に屬するものではないかと思ふ。何となれば斯る條件に於ては van der Waals 吸着及靜電氣的吸着は非常に小になると考へられるからである。勿論前項の意味に於ける中間化合物(吸着化合物)生成も斯る場合には伴ふであらう。此の兩者を實驗的に區別する事は殆んど不可能であると思ふ。然しながら理論的に力の本性と云ふ立場からすれば此を區別して考へねばならぬのである。

然らば斯くの如く活性化吸着せる分子は如何なる變形を受けて居るのであらうか。即ち其エネルギー状態は如何なるものであるか、之を物理的に調べたるものに次の様なものがある。其一つは加速したる電子を吸着物質に衝突せしめて共鳴電壓及イオン化電壓を計る方法で、Gauger,³¹⁾ Wolfenden,³²⁾ Kistiakowsky³³⁾等によりて爲されたものである。彼等は其測定結果より觸媒表面に於て水素及 N_2 分子は原子に解離して存する事及原子は種々のエネルギー状態に勵起されて居ると云ふ事を結論した。之に就ては嘗て筆者により、本誌に紹介された事もあるのであるから、それを参照されたい。³¹⁾ 彼等の方法は非常に面白いのであるが、實驗上の缺點の爲に其の結果は尙ほ決定的でない様である。同じく加速電子を用ふるものに Kobosev u. Anochin³⁴⁾ の研究がある。彼等は遅速度電子を吸着物質に衝突せしめて起る脱着速度と其の加速電壓との關係を調べた。脱着速度が急に速くなる電壓より、水素及酸素は原子に解離して結晶尖端、稜及平面等に於て吸着されて居る事を示したのである。猶他に電子波を用ひて觸媒表面に吸着せる水素の本性を調べたものに Germer³⁵⁾ 及 Rupp³⁶⁾ の研究があるが、之も水素が解離して然も表面結晶をなして一定の位置に吸着してゐると云ふのである。之等の研究よりすれば吸着水素が原子狀に吸着されてゐる事は事實の如く、吸着量が水素壓の自乗根に比例すると云ふ事實よりの豫想を確證したものと云へるのである。吸着熱の測定からも此の活性化状態の本性の研究が一時盛んに行はれたのであるが、⁴¹⁾ 熱量計の不備の爲に其の結果は一般の信用を得るに到つてゐない。⁴²⁾

切て以上の如き變形即ち解離現象が吾人の云ふ未完成殻電子(潜在原子價)のために起つたのであらうか。上項(A)に於ける價電子によつても起るであらうし((c) 及 (d) の機構参照)、又其の他の機構によつても起るであらう。^{***} 故に上の諸方法によつて確證し得たる H_2 (例へば) の解離現象を潜在原子價のみに起因せしむることは不可能であるが少くとも斯る不飽和電子と

^{*} 此の場合活性化熱と實熱量とは略等しいと考へてよい。

^{**} 此の意味も人により區々になつてゐるが、潜在原子價即ち(價電子にあらざる)變形作用の強き未完成殻内の電子による吸着物を斯く命名することにする。即ち中間化合物(吸着化合物)なる範疇に於ては少くとも吸着物質の性質が化學的にも氣體分子のそれと相違して居り、然も觸媒と安定或は不安定なる化合物を作る場合を含める事にし、吸着複合物なる概念に於ては然らざるものを含む事にしたらよいと思ふ。

^{***} 磁氣分極の項 (277頁) 参照。

吸着分子との相互作用によつて化學結合の弱化が起る* ことは否めないと思ふ。然しながら上述の如く、實驗方法は尚ほ微力であり、理論的思考は未だ不充分にして、之を決定し且つ想像し得るよすがもないのである。故に此の潜在原子價によりて如何なる種類の變形(結合の弱化)が起り、且つそれが活性化エネルギーの低下に如何様に働くかと云ふことに就ては、吾人は何等答ふる方法を思らない。唯上記(A)項に於けるが如く、一般に吸着複合物生成熱がエネルギー償却作用を起すであらうことは想像に難くないのである。** 此のため、(c)、(d)の如き機構にて活性化エネルギーの降下を起し得ると共に、一方に於てポテンシャル障壁の幅を狭くする事により、トンネル効果を惹起し、爲に活性化エネルギーを降下し得る事もあるのである。⁴⁾

結 論

以上によりて活性化エネルギー降下に於て重要な役割を演ずると考へられる諸種類の變形を述べ得たと思ふ。之以外にも異なる種類の變形があるであらうが、主要なものは以上の四種類に盡きるのではなからうか。次に上述の諸事項を表示すれば次の様である。

第 四 表

變形觸媒作用の種類	觸媒作用に働く變形の種類	活性化エネルギー低下の機構	變形觸媒作用の例
電氣分極觸媒作用	電氣分極	結合の弱化	AlCl_3 による縮合反應
磁氣分極觸媒作用	磁氣分極	固有函數對稱性に對する變化	常磁性體によるパラ-オルト水素轉移
共鳴觸媒作用	エネルギー準位不明化	二同位準位間の共鳴作用	未 詳
電子雲變形觸媒作用 (I) 中間化合物觸媒作用	電子雲變形 (I) 中間化合物の生成	不安定なる中間化合物生成によるエネルギー償却作用	Pd等による酸水素結合
同上(I) 潜在原子價觸媒作用	同上(I) 吸着複合物の生成	一般に結合の弱化及吸着熱によるエネルギー償却作用	一般に遷移元素金屬による水素化反應等

以上を以て活性化エネルギー降下による觸媒作用即ち變形觸媒の説明は終へる事にし次には〔II〕エネルギー交換容易化による觸媒作用及〔III〕轉移確率増加による觸媒作用を述べようと思ふ。

昭和11年9月30日

京都帝國大學理學部物理化學教室にて

* 吾人と異なる立場に於て此の弱化機構を説明せんとするものに次の如きものがある。Polanyi は吸着分子と自由電子との相互作用によつて H_2 等の解離及結合の弱化が起るとして居る。(Z. Electrochem. 35, 561(1929)). 又所謂多子炭吸着によつて結合の弱化を説明せんとするものに、Burk (J. Phys. Chem., 30, 1134 (1926)) Balandin (Z. physik. Chem. [B], 2, 289, (1929), 3, 167 (1929)) の研究がある。

**之も反應の轉移確率の項で詳述する事にする。

文 献

- 1) 李, 本誌 1, 109, 467 (昭2); 2, 96 (昭3); 4, 61 (昭5); 5, 31, 81 (昭6~7).
- 2) 尙ほ, 小島氏の“吸着觸媒理論”(日本化学總覽, 5, (綜) 59, 65, 74 (昭6参照)).
- 3) Roginsky, Acta, Physicochim. U. R. S. S. 1, 651. (1934).
- 4) 同上, 同上
- 5) Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc., 28, 333 (1932); Lennard-Jones & Dent, ibid., 24, 92 (1928).
- 6) Lenel, Z. physik. Chem. [B], 23, 379 (1933).
- 7) Bradley, Trans. Farad. Soc., 30, 587 (1934).
- 8) de Boer u. Custers, Z. physik. Chem. [B], 21, 208 (1933); de Boer, Electron Emission & Adsorption Phenomena (Cambridge Press) (1935) p. 189.
- 9) de Boer, u. Custers, Z. physik. Chem. [B], 25, 238 (1934).
- 10) de Boer, Z. physik. Chem. [B], 15, 281 (1932).
- 11) 李, 本誌 10, (紹) 33 (昭10).
- 12) 小松, 三井, H化, 56, 440 (1935).
- 13) Brewer, J. Am. Chem. Soc., 53, 2968 (1931).
- 14) Günther u. Cohn Z. physik. Chem. [B], 26, 8 (1934).
- 15) 堀場, 本誌 5, (紹) 1 (昭6~7).
- 16) Farkas u. Sachsse, Z. physik. Chem. [B], 23, 1 (1933).
- 17) Wigner, Z. physik. Chem. [B], 23, 28 (1933).
- 18) Kalekar & Teller, Proc. Roy. Soc., 150, 520 (1935).
- 19) Taylor & Sherman, Trans. Farad. Soc., 28, 247 (1932).
- 20) Taylor & Diamond, J. Am. Chem. Soc., 57, 1251 (1935).
- 21) Z. physik. Chem. [B], 21, 225 (1933).
- 22) Langer, Phys. Rev. 34, 92 (1920).
- 23) Born u. Franck, Nachr. Götting. Ges. 1930, 77.
- 24) Langer, loc. cit.
- 25) Hellmann u. Jost, Z. Elektrochem., 40, 806 (1934), Jost, ibid., 41, 667 (1935).
- 26) Roginsky, loc. cit.
- 27) Schmidt, Chem. Rev., 12, 333 (1933); Z. phys. Chem. [A], 165, 204 (1933).
- 28) Lennard-Jones & Dent, Trans. Farad. Soc., 24, 92 (1928); de Boer, Electron Emission & Adsorption Phenomena p. 45, 56.
- 29) Sabatier, Catalysis in Organic Chemistry,
- 30) Schlenck u. Weichselfelder, Ber. 56, 2230 (1923).
- 31) Schmidt, Chem. Rev., 12 (1933) p. 382 参照; Z. physik. Chem. [A], 165, 209 (1933).
- 32) Chapman & Gregory, Proc. Roy. Soc. [A], 147, 68 (1934).
- 33) Taylor, J. Am. Chem. Soc., 53, 578 (1931).
- 34) Gauger, J. Am. Chem. Soc., 46, 674 (1924).
- 35) Wolfenden, Proc. Roy. Soc. [A], 110, 464 (1926).
- 36) Kistiakowsky, J. Phys. Chem., 30, 1356 (1926).
- 37) 李, 本誌 1, 68 (昭2).
- 38) Kobosew u. Anochin, Z. physik. Chem. [B], 13, 18 (1931).
- 39) Germer, Z. Physik, 54, 408 (1929).
- 40) Rupp, Z. Elektrochem., 35, 586 (1926).
- 41) Beebe & Taylor, J. Am. Chem. Soc., 46, 43 (1924); Dew & Taylor, J. Phys. Chem., 31, 277 (1927); Beebe, J. Phys. Chem., 30, 1538 (1926); Fryling, J. Phys. Chem., 30, 818, (1926); Taylor & Kistiakowsky, Z. physik. Chem., 125, 341 (1927); Kistiakowsky, Flosdorf and Taylor, J. Am. Chem. Soc., 49, 2200 (1927).
- 42) Schwab u. Brennecke, Z. physik. Chem. [B], (16) 19 (1932). Beebe & Wildner, J. Am. Chem. Soc., 56, 642 (1934).
- 43) Schwab, Katalyse S. 180 (1931).